

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 8月 11日

REC'D 24 SEP 2004

出願番号  
Application Number: 特願 2003-291220

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP 2003-291220]

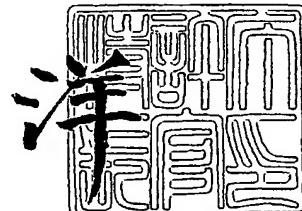
出願人  
Applicant(s): テイカ株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 JP071700  
【提出日】 平成15年 8月11日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内  
【氏名】 戸澤 正明  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内  
【氏名】 杉原 良介  
【特許出願人】  
【識別番号】 000215800  
【氏名又は名称】 テイカ株式会社  
【代表者】 竹内 千秋  
【代理人】  
【識別番号】 100078064  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三輪 鐵雄  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 054324  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0110991

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス上に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種が被覆するか、または上記酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス中に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を含有することを特徴とする導電性高分子。

**【請求項2】**

導電性高分子合成用のモノマーが、チオフェン、ピロールおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。

**【請求項3】**

酸化重合によって得られた導電性高分子が、有機スルホン酸をドーパントとして用いて得られたものであることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。

**【請求項4】**

有機スルホン酸塩のカチオンが、遷移金属以外の金属カチオンであることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。

**【請求項5】**

有機スルホン酸塩のカチオンが、骨格として複素5員環、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつN H基およびNH<sub>2</sub>基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。

**【請求項6】**

有機スルホン酸塩のアニオンが、骨格としてベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。

**【請求項7】**

有機スルホン酸塩のアニオンが、骨格としてベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、その骨格に炭素数1～12のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、フェノール基および炭素数1～10のアルコキシル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基と、少なくとも1個のスルホン酸基とが結合していることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。

**【請求項8】**

有機スルホン酸塩のアニオンが、骨格としてベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、その骨格に炭素数1～12のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、フェノール基および炭素数1～10のアルコキシル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基と、少なくとも1個のスルホン酸基とが結合し、上記スルホン酸のプロトンが一部フッ素で置換されていることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。

**【請求項9】**

酸化重合が化学酸化重合であり、その化学酸化重合で得られた導電性高分子が、有機スルホン酸の遷移金属塩をドーパント兼酸化剤として用いて得られたものであることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。

**【請求項10】**

請求項1～9のいずれかに記載の導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【書類名】明細書

【発明の名称】導電性高分子およびそれを用いた固体電解コンデンサ

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性高分子およびその導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

導電性高分子は、その高い導電性により、アルミニウムコンデンサ、タンタルコンデンサなどの固体電解コンデンサの固体電解質などに用いられている。

【0003】

このような用途に用いられる導電性高分子としては、チオフェンまたはその誘導体を化学酸化重合または電解酸化重合することによって合成したものがよく用いられている。

【0004】

上記化学酸化重合を行う際、ドーパントとしては主として有機スルホン酸が用いられ、酸化剤として、主として過硫酸アンモニウム、過酸化水素、遷移金属塩などが用いられている。そして、通常、化学酸化重合で導電性高分子を合成した場合、特に遷移金属塩を酸化剤として用いた化学酸化重合により導電性高分子を合成した場合は、洗浄により不要な成分を取り除く必要がある。

【0005】

その際の洗浄液としては、通常、アルコール、水、またはその両方が用いられている。しかしながら、この場合には、洗浄によってドーパントの脱ドープ化が生じ、導電性高分子の導電率が悪くなるため、あらかじめドーパントとして用いられている有機スルホン酸を含有した水溶液またはエタノール溶液を調製しておき、それらのいずれか一方または両方で洗浄を行うことにより、脱ドープ化を防ぐ方法が考えられる。

【0006】

ただし、この場合には、最後に水またはアルコールにより再度洗浄しなければ、過剰の有機スルホン酸が残存してしまう。この過剰の有機スルホン酸が残存した導電性高分子は、最後に水またはアルコールにより再度洗浄することで過剰の有機スルホン酸を取り除いたものに比べて、初期抵抗値が低く、長時間高温放置していても、導電率の変化が少ないという特徴を有するものの、過剰の有機スルホン酸を洗浄により除去した導電性高分子、すなわち、有機スルホン酸がドーピングされた状態に比べて、過剰（遊離）の有機スルホン酸は高温下で分解しやすいため、高温状態で放置すると、有毒なSO<sub>x</sub>などが発生するという問題があり、また、そのような過剰の有機スルホン酸を含む導電性高分子をコンデンサの陰極層として用いた場合、特性が不安定になるという問題があった（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平10-12498号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、導電性が優れ、かつ耐熱性、耐湿性が優れていて、高温高湿下でも導電率の低下が少なく、高温での分解を抑制することができる導電性高分子を提供し、また、それを固体電解質として用いて高温高湿下での特性低下が少なく信頼性の高い固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、酸化重合によって得られた導電性高分子にドーパントとして取り込まれている有機スルホン酸と同一またはそれ以外の有機スルホン酸のアニオンと、遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を保持させた導電性高分子が、導電性が優れ、しかも耐熱性、耐湿性

が優れていて、高温高湿下でも導電率の低下が少なく、高温での分解を抑制することができ、上記課題を解決できることを見出した。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス上に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を被覆するか、または上記酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス中に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を含有させたことを特徴とする導電性高分子に関するものであり、また、その導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサに関するものである。

#### 【0010】

本発明において、上記導電性高分子の「マトリックス」とは、酸化重合によって得られた導電性高分子を合成した後、洗浄を行うと、導電性高分子中に取り込まれている酸化剤、過剰のドーパント、未反応モノマー、オリゴマーなどが洗い流され、また、ドープされているドーパントの一部が脱離し、導電性高分子の表面が必ずしも平滑なものとはならぬので、この表面が必ずしも平滑になっていない状態を構成している導電性高分子の構造全体を指す。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明の導電性高分子は、導電性が優れ、かつ耐熱性、耐湿性が優れていて、高温高湿下でも導電率の低下が少なく、高温での分解が少ない。また、その導電性高分子を固体電解質として用いた本発明の固体電解質コンデンサは、高温高湿下での特性低下が少なく、信頼性に富んでいる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

まず、本発明において用いる有機スルホン酸塩について説明すると、上記有機スルホン酸塩は有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとで構成される。

#### 【0013】

上記有機スルホン酸塩において、そのアニオン成分を構成することとなる有機スルホン酸としては、その骨格として、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有するものが好ましく、その具体例としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、フルオロパラトルエンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、アントラキノンジスルホン酸、アントラセンスルホン酸、メトキシベンゼンスルホン酸、エトキシベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸、メトキシナフタレンスルホン酸、エトキシナフタレンスルホン酸、ブトキシナフタレンスルホン酸、テトラリンスルホン酸、ブチルテトラリンスルホン酸、スルホベンゼンカルボン酸メチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ジメチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ブチルエステル、スルホベンゼンジブチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸メチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸ジメチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸ブチルエステル、スルホナフタレンスルホン酸ジブチルエステル、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホイソフタル酸、スルホサリチル酸、スルホナフトエ酸、ヒドロキシスルホナフトエ酸、ナフトールスルホン酸などの芳香族スルホン酸が挙げられる。

#### 【0014】

そして、上記有機スルホン酸としては、その骨格としてベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、その骨格に炭素数1～12のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、フェノール基および炭素数1～10のアルコキシル基よりなる群から選ば

れる少なくとも1種の官能基と、少なくとも1個のスルホン酸基とが結合したものが好ましく、その具体例としては、例えば、メトキシベンゼンスルホン酸、エトキシベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸、メトキシナフタレンスルホン酸、エトキシナフタレンスルホン酸、ブトキシナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホイソフタル酸、スルホサリチル酸、スルホナフト工酸、ヒドロキシスルホナフト工酸、ナフトールスルホン酸、ジヒドロキシアントラセンスルホン酸、スルホベンゼンカルボン酸メチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ジメチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ブチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ジブチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸メチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸ジメチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸ブチルエステル、スルホナフタレンスルホン酸ジブチルエステルなどが挙げられる。

#### 【0015】

また、本発明において用いる有機スルホン酸塩を構成するカチオン成分の遷移金属以外のカチオンとしては、遷移金属以外の金属と有機カチオンとが挙げられる。

#### 【0016】

上記遷移金属以外のカチオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオンなどが挙げられる。これらの金属カチオンは、1価のものより2価以上の価数を有するカルシウムイオンやアルミニウムイオンなどが、耐熱性、耐湿性が優れていることから好ましい。

#### 【0017】

そして、有機カチオンとしては、例えば、アミノエタノール、ジアミノプロパン、イミダゾリウム、アミノアントラキノン、アミノアゾトルエン、ナフチルアミン、アデニンなどの塩基性有機物をベースにしてカチオン化したものが挙げられ、それらのうち、骨格として複素5員環、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラキノン環となる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつNH基およびNH<sub>2</sub>基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有する、イミダゾール、アミノアントラキノン、アミノアゾトルエン、ナフチルアミン、アデニンなどをベースにしてカチオン化したものが、耐熱性、耐湿性が優れていることから好ましい。

#### 【0018】

本発明において用いる有機スルホン酸塩としては、有機酸と金属塩または塩基性有機物との反応に際して一般に採用されている反応法に準じて、上記例示の有機スルホン酸と遷移金属以外の金属塩または塩基性の有機物とを反応させることによって有機スルホン酸塩にしたものが使用可能であり、例えば、ナフトールスルホン酸カルシウムやフェノールスルホン酸カルシウムは、ナフトールスルホン酸やフェノールスルホン酸を純水で希釈した後、水酸化カルシウムを添加して混合し、ナフトールスルホン酸またはフェノールスルホン酸と水酸化カルシウムとを反応させることによって得ることができる。そして、その際、必要に応じて、フィルター濾過などの精製処理を行ってもよい。

#### 【0019】

次に、本発明のベースとなる酸化重合によって得られた導電性高分子について説明する。

#### 【0020】

上記導電性高分子の合成用モノマーとしては、チオフェン、ピロールおよびそれらの誘導体を使用することができる。

#### 【0021】

酸化重合による導電性高分子の合成にあたっては、まず、ピロール、チオフェン、それらの誘導体などの導電性高分子合成用モノマーを、有機スルホン酸、例えば、パラトルエンスルホン酸をドーパントとして用い、上記モノマーを化学酸化重合または電解酸化重合法によって重合させて、導電性高分子を合成する。

#### 【0022】

次に、得られた導電性高分子に対して、その表面を有機スルホン酸のアニオンと遷移金

属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種による処理を行って、本発明の有機スルホン酸塩処理済みの導電性高分子（以下、この導電性高分子を「有機スルホン酸塩処理導電性高分子」という）を得る。ただし、この有機スルホン酸塩処理は、導電性高分子合成時の洗浄と密接な関係を有しているので、化学酸化重合による合成の場合と電解酸化重合による合成の場合とでは処理方法が異なるため、それぞれの場合について説明する。

#### 【0023】

まず、化学酸化重合による導電性高分子の合成では、アルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸、アルコキシテトラリンスルホン酸などの有機スルホン酸を、遷移金属塩、例えば、第二鉄塩や第二銅塩にし、この有機スルホン塩と高分子原料モノマーとを、有機溶媒で特定濃度となるように、それぞれ別々にあらかじめ溶解しておき、その溶液同士を混合し、上記モノマーを重合させた後、洗浄、乾燥することによって、導電性高分子が得られる。上記の有機スルホン酸塩は、その遷移金属成分が高分子モノマーの酸化重合剤として働き、残りの有機スルホン酸成分は高分子マトリックス中に含有され、いわゆるドーパントの役割を果たす。この導電性高分子の合成に際して用いる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、n-ブタノールなどが挙げられる。洗浄に際しては、有機スルホン酸、例えばメトキシベンゼンスルホン酸の濃度が数質量%程度の上記有機溶媒溶液または純水溶液を用い、洗浄後、上記有機溶媒または純水を用いて過剰の有機スルホン酸（ここではメトキシベンゼンスルホン酸）を取り除く。その後、濃度が数質量%程度の有機スルホン酸塩溶液（例えばフェノールスルホン酸カルシウム水溶液またはフェノールスルホン酸ナフチルアミン塩エタノール溶液）中に上記導電性高分子を数十分間浸漬した後、引き上げて乾燥する。

#### 【0024】

電解酸化重合による導電性高分子の合成では、有機スルホン酸（例えばブチルナフタレンスルホン酸）またはその塩（そのナトリウム塩、カリウム塩など）と、高分子原料モノマーとを、溶媒に溶解しておき、定電位または定電流条件下でモノマーの重合を行わせて導電性高分子を合成する。この導電性高分子の合成に際して用いる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、n-ブタノールなどが挙げられる。そして、洗浄に際しては、有機スルホン酸、例えば濃度が数質量%程度のフェノールスルホン酸の上記溶媒のいずれかによる溶液を用いて洗浄し、その洗浄後、純水または上記溶媒で過剰の有機スルホン酸（ここではフェノールスルホン酸）を取り除く。その後、上記導電性高分子を濃度が数質量%程度の有機スルホン酸塩溶液（例えばフェノールスルホン酸カルシウム水溶液またはフェノールスルホン酸アミノアゾトルエン塩エタノール溶液）中に数十分間浸漬した後、引き上げて乾燥する。

#### 【0025】

上記のようにして合成し、かつ有機スルホン酸塩で処理した本発明の有機スルホン酸塩処理導電性高分子は、導電性が優れ、かつ耐熱性、耐湿性が優れていて、高温高湿下でも導電率の低下が少なく、高温での分解が少ないので、信頼性に富み、従って、コンデンサの陰極層、バッテリーの電極、帯電防止シートの導電剤などの用途において有用である。特に、本発明の有機スルホン酸塩処理導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサは優れた電気特性を有している。

#### 【実施例】

#### 【0026】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例の説明に先立ち、それらの実施例において、酸化重合によって得られた導電性高分子を処理するために用いる有機スルホン酸塩溶液の調製を調製例1～11として示す。また、以下において溶液などの濃度を示す%は、特にその基準を付記しないかぎり、質量%である。

#### 【0027】

調製例1

10%パラトルエンスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、2molの水酸化ナトリウムでpH6程度に調整することにより、パラトルエンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。

#### 【0028】

##### 調製例2

5%パラトルエンスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、パラトルエンスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

#### 【0029】

##### 調製例3

5%フェノールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化マグネシウムを25g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、フェノールスルホン酸マグネシウム水溶液を得た。

#### 【0030】

##### 調製例4

5%フェノールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過することにより、フェノールスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

#### 【0031】

##### 調製例5

5%ペンタフルオロベンゼンスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

#### 【0032】

##### 調製例6

5%スルホサリチル酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、スルホサリチル酸カルシウム水溶液を得た。

#### 【0033】

##### 調製例7

10%硫酸アルミニウム水溶液1000mlに2N水酸化ナトリウム水溶液を添加することにより、pH7.6に調整した。生じた沈殿物を4μmのガラスフィルターを用いて濾過により回収した後、1000mlの純水に拡散させるため10分間攪拌した。さらに、4μmのガラスフィルターを用いた沈殿回収操作を3回繰り返した後、800mlの純水に沈殿を拡散させた。そこに、フェノールスルホン酸281gを添加し、15時間室温で攪拌した後、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、フェノールスルホン酸アルミニウム水溶液を得た。

#### 【0034】

##### 調製例8

2%フェノールスルホン酸エタノール溶液1000gを室温下で攪拌しながら、上記フェノールスルホン酸成分と等モル量の2%アミノアゾトルエンエタノール溶液を滴下することにより、フェノールスルホン酸アミノアゾトルエン溶液を得た。

#### 【0035】

##### 調製例9

10%フェノールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、10%イミダ

ゾール水溶液を滴下し、pH 6付近に調整することにより、フェノールスルホン酸イミダゾール溶液を得た。

### 【0036】

#### 調製例10

10%メトキシベンゼンスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH 6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、メトキシベンゼンスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

### 【0037】

#### 調製例11

5%ナフトールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH 6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、ナフトールスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

### 【0038】

つぎに、化学酸化重合によりポリエチレンジオキシチオフェンを合成し、得られたポリエチレンジオキシチオフェンを上記調製例1～11で調製した有機スルホン酸塩溶液で処理して実施例1～11とし、上記と同様の化学酸化重合により得られたポリエチレンジオキシチオフェンを有機スルホン酸塩溶液などで処理しなかったものを比較例1とし、また、上記と同様の化学酸化重合により得られたポリエチレンジオキシチオフェンを実施例1～11のような有機スルホン酸塩溶液ではなく有機スルホン酸溶液で処理したものと比較例2～5として示す。

### 【0039】

#### 実施例1～11

まず、以下に示すようにして、化学酸化重合によりポリエチレンジオキシチオフェンを合成した。

### 【0040】

パラトルエンスルホン酸第二鉄塩を0.5mol/1濃度になるようにn-ブタノールで溶解させた。これを実施例1～11で用いる分量にし、それぞれの溶液に3,4-エチレンジオキシチオフェンを0.5mol/1濃度になるように添加して充分にかき混ぜ、上記スルホン酸第二鉄を酸化剤として、それぞれ3,4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を開始させ、それらを直ちに、別々の3cm×5cmのセラミックプレート上にそれぞれ180μl滴下した。

### 【0041】

それらをその状態で温度25℃、相対湿度（以下、単に「湿度」で表す）60%の条件下で12時間重合させてポリエチレンジオキシチオフェンをセラミックプレート上で膜状に合成し、その膜状のポリエチレンジオキシチオフェンが形成されたセラミックプレートを2%パラトルエンスルホン酸水溶液中に60分間浸漬することによって洗浄し、その後、エタノール中に30分間浸漬することによって過剰のパラトルエンスルホン酸を取り除いた。その後、前記の調製例1～11で調製したスルホン酸溶液をそれぞれ濃度調整していずれも濃度2%の有機スルホン酸塩溶液にし、それらの有機スルホン酸塩溶液のそれに、上記ポリエチレンジオキシチオフェンが形成されたセラミックプレートを浸漬し、5分後に取り出し、50℃で30分間乾燥した後、150℃で40分間乾燥することによって、ポリエチレンジオキシチオフェンへの有機スルホン酸塩処理を行って、実施例1～11とした。

### 【0042】

#### 比較例1

実施例1と同様の化学酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフェンを、実施例1のような有機スルホン酸塩処理をすることなく、そのまま用いて比較例1とした。

## 【0043】

## 比較例 2～5

実施例1と同様の化学酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフェンを2%パラトルエンスルホン酸水溶液で処理したものを比較例2とし、2%パラトルエンスルホン酸水溶液エタノール溶液で処理したものを比較例3とし、2%フェノールスルホン酸水溶液で処理したものを比較例4とし、2%フェノールスルホン酸エタノール溶液で処理したものを比較例5とした。すなわち、これらの比較例2～5は、実施例1～11では有機スルホン酸塩溶液で処理したのに代えて、有機スルホン酸溶液で処理したものであって、そのように処理液が変わったことを除き、処理方法は実施例1～11の場合と同様である。

## 【0044】

## 試験例 1

上記のようにセラミックプレート上に形成したポリエチレンジオキシチオフェンを有機スルホン酸塩で処理した実施例1～11、上記のような有機スルホン酸塩処理をしなかった比較例1および有機スルホン酸で処理した比較例2～5のセラミックプレート上のポリエチレンジオキシチオフェンに、1.5トン(t)の荷重をかけたまま5分間静置し、膜圧を均等にした後、それらのポリエチレンジオキシチオフェンの電導度を室温(約25℃)下でJIS K 7194に準じて4探針方式の電導度測定器〔三菱化学製MCP-T 600(商品名)〕により測定した。その結果を後記の表1に使用した処理液中の成分名と共に示す。

## 【0045】

## 試験例 2 (高温貯蔵試験)

試験例1で伝導度を測定した実施例1～11および比較例1～5のポリエチレンジオキシチオフェンをそのセラミックプレートと共に130℃の恒温槽中に静置し、120時間貯蔵後に上記プレートを取り出し、そのポリエチレンジオキシチオフェンの電導度を試験例1と同様に測定し、高温貯蔵による電導度の低下率を調べた。その結果を後記の表2に示す。なお、この電導度の低下率は、初期電導度〔高温貯蔵試験前に測定した電導度値(すなわち、試験例1で測定した電導度値)〕から貯蔵後の電導度値を引いたときの差を初期電導度値で割り、パーセント(%)で示したものである。その電導度の低下率を算出すための式は次の通りである。

$$\text{初期電導度値} - \text{貯蔵後の電導度値}$$

$$\text{電導度の低下率(%)} = \frac{\text{初期電導度値}}{\text{初期電導度値}} \times 100$$

## 【0046】

## 試験例 3 (高温高湿貯蔵試験)

85℃、湿度85%の恒温槽中に300時間貯蔵した以外は、試験例2と同様の操作を行って、電導度の低下率を調べた。その結果を後記の表3に示す。

## 【0047】

【表1】

	処理液中の成分名	電導度 (S/cm)
実施例 1	パラトルエンスルホン酸ナトリウム	9 4
実施例 2	パラトルエンスルホン酸カルシウム	9 8
実施例 3	フェノールスルホン酸マグネシウム	1 0 5
実施例 4	フェノールスルホン酸カルシウム	1 0 2
実施例 5	ペンタフルオロベンゼンスルホン酸カルシウム	1 1 6
実施例 6	スルホサリチル酸カルシウム	9 9
実施例 7	フェノールスルホン酸アルミニウム	1 3 8
実施例 8	フェノールスルホン酸アミノアゾトルエン	1 1 8
実施例 9	フェノールスルホン酸イミダゾール	1 1 5
実施例 10	メトキシベンゼンスルホン酸カルシウム	1 0 8
実施例 11	ナフトールスルホン酸カルシウム	9 8
比較例 1	処理無し	8 0
比較例 2	パラトルエンスルホン酸	1 5 0
比較例 3	パラトルエンスルホン酸	1 4 5
比較例 4	フェノールスルホン酸	1 4 0
比較例 5	フェノールスルホン酸	1 4 0

【0048】

【表2】

電導度の低下率 (%) (130°Cで120時間貯蔵後)	
実施例 1	4 0
実施例 2	3 6
実施例 3	2 7
実施例 4	1 7
実施例 5	2 7
実施例 6	2 5
実施例 7	1 8
実施例 8	2 3
実施例 9	2 2
実施例 10	3 1
実施例 11	2 8
比較例 1	9 0
比較例 2	5 4
比較例 3	5 4
比較例 4	4 9
比較例 5	4 8

【0049】

【表3】

電導度の低下率 (%) (85°C、湿度85%で300時間貯蔵後)	
実施例 1	4 4
実施例 2	4 0
実施例 3	2 9
実施例 4	2 5
実施例 5	3 5
実施例 6	3 3
実施例 7	2 2
実施例 8	2 8
実施例 9	3 0
実施例 10	2 8
実施例 11	3 0
比較例 1	6 2
比較例 2	4 8
比較例 3	4 9
比較例 4	4 9
比較例 5	5 0

## 【0050】

表1に示すように、酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフェンを洗浄後に有機スルホン酸塩溶液で処理した実施例1～11の有機スルホン酸塩処理ポリエチレンジオキシチオフェン（この有機スルホン酸塩処理ポリエチレンジオキシチオフェンは、酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフェンのマトリックス上有機スルホン酸塩が被覆しているか、または上記酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフェンのマトリックス中に有機スルホン酸塩が含有されている。ただし、以後、簡略化して、この状態のポリエチレンジオキシチオフェンを「実施例のポリエチレンジオキシチオフェン」で示す。）は、有機スルホン酸塩溶液で処理していない比較例1のポリエチレンジオキシチオフェンに比べて、電導度が高かった。ただし、この試験例1では、この実施例1～11の有機スルホン酸塩処理ポリエチレンジオキシチオフェンは、酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフェンを洗浄後に有機スルホン酸溶液で処理した比較例2～5のポリエチレンジオキシチオフェンに比べて、電導度が低かったが、この

比較例2～5のポリエチレンジオキシチオフェンは、試験例2～3で示すような高温下や高温高湿下の貯蔵では、実施例1～11のポリエチレンジオキシチオフェンに比べて、電導度の低下が大きくなる。すなわち、表2～表3に示すように、実施例1～11のポリエチレンジオキシチオフェンは、比較例1のポリエチレンジオキシチオフェンに比べてはもとより、比較例2～5のポリエチレンジオキシチオフェンに比べても、高温下や高温高湿下での貯蔵による電導度の低下が少なく、耐熱性、耐湿性が優れていたが、有機スルホン酸溶液で処理した比較例2～5のポリエチレンジオキシチオフェンは、試験例1では実施例1～11のポリエチレンジオキシチオフェンより電導度が高かったものの、高温下や高温高湿下では電導度の低下が大きく、耐熱性、耐湿性が実施例1～11のポリエチレンジオキシチオフェンに比べて劣っていた。

#### 【0051】

##### 実施例12～13

導電性高分子を合成するところまで（温度25℃、湿度60%で12時間酸化重合を行うところまで）は、実施例1と同じ操作を行った。そして、2%スルホン酸水溶液で洗浄する代わりに、ポリエチレンジオキシチオフェンを形成したセラミックプレートをエタノール中に5分間浸漬し、取り出して50℃で1時間乾燥した。前記の調製例4および調製例9で調製した有機スルホン酸塩溶液を濃度調整して2%有機スルホン酸塩溶液としたもののそれを上記セラミックプレート上のポリエチレンジオキシチオフェン上に100μl滴下した後、室温下で1時間乾燥し、さらに、その後、200℃で10分間加熱した。

#### 【0052】

##### 比較例6

有機スルホン酸塩溶液による処理を行わなかった以外は、実施例12と同様にポリエチレンジオキシチオフェンを形成したセラミックプレートをエタノール中に浸漬し、取り出して乾燥して比較例6のポリエチレンジオキシチオフェンとした。

#### 【0053】

##### 比較例7

実施例12における有機スルホン酸塩溶液による処理に代えて、2%フェノールスルホン酸水溶液で処理した以外は、実施例12と同様にして比較例7のポリエチレンジオキシチオフェンを得た。

#### 【0054】

##### 試験例4

上記実施例12～13および比較例6～7のポリエチレンジオキシチオフェンのそれぞれに5トンの荷重をかけたまま5分間静置し、膜圧を均等にした後、それらの電導度を試験例1と同様に4探針方式の電導度測定器〔三菱化学製MCP-T600（商品名）〕により測定した。その結果を後記の表4に使用した処理液中の成分名と共に示す。

#### 【0055】

##### 試験例5

上記実施例12～13および比較例6～7のポリエチレンジオキシチオフェンについて、試験例2と同様の130℃、120時間の高温貯蔵試験を行い、その高温貯蔵による電導度の低下率を調べた。その結果を後記の表5に示す。

#### 【0056】

##### 試験例6

上記実施例12～13および比較例6～7のポリエチレンジオキシチオフェンについて、試験例3と同様の85℃、湿度85%の高温高湿貯蔵試験を行い、その高温高湿貯蔵による電導度の低下率を調べた。その結果を後記の表6に示す。

#### 【0057】

【表4】

	処理液中の成分	電導度 (S/cm)
実施例12	フェノールスルホン酸カルシウム	110
実施例13	フェノールスルホン酸イミダゾール	119
比較例6	処理なし	91
比較例7	2%フェノールスルホン酸	140

【0058】

【表5】

	電導度の低下率 (%) (130°Cで120時間貯蔵後)
実施例12	32
実施例13	35
比較例6	99.1
比較例7	64

【0059】

【表6】

電導度の低下率 (%) (85℃、湿度85%で300時間貯蔵後)	
実施例12	41
実施例13	39
比較例6	92
比較例7	62

## 【0060】

表4に示すように、洗浄をほとんど行わず、マトリックス中に鉄分がかなり残っていると考えられる状態の導電性高分子でも、有機スルホン酸塩溶液で処理した実施例12～13のポリエチレンジオキシチオフェンは、そのような有機スルホン酸溶液による処理をしていない比較例6の導電性高分子に比べて、電導度が高かった。また、表5および表6に示すように、実施例12～13のポリエチレンジオキシチオフェンは、比較例6のポリエチレンジオキシチオフェンに比べてはもとより、有機スルホン酸溶液で処理した比較例7のポリエチレンジオキシチオフェンに比べても、高温下や高温高湿下での貯蔵による電導度の低下が少なく、耐熱性および耐湿性が優れていた。

## 【0061】

## 試験例7

実施例4、実施例10、比較例1～2および比較例4のポリエチレンジオキシチオフェンについて、TG-DTA測定〔セイコー電子工業社製SSC5200(商品名)、測定条件：昇温5℃/min、初期温度30℃、窒素雰囲気下〕を行い、100℃から240℃に至るまでの質量減少率を下記の式により求めた。その結果を表7に処理液中の成分名と共に示す。

## 【0062】

$$\text{質量減少率} (\%) = 240\text{℃での質量減少率} (\%) - 100\text{℃での質量減少率} (\%)$$

## 【0063】

【表7】

	処理液中の成分名	質量減少率 (%)
実施例4	フェノールスルホン酸カルシウム	0. 6
実施例10	メトキシベンゼンスルホン酸カルシウム	0. 6
比較例1	処理なし	0. 7
比較例2	パルトルエンスルホン酸	4. 1
比較例4	フェノールスルホン酸	4. 4

## 【0064】

表7に示すように、有機スルホン酸塩による処理をした実施例4および実施例10のポリエチレンジオキシチオフェンは、有機スルホン酸で処理した比較例2や比較例4のポリエチレンジオキシチオフェンに比べて、質量減少率(%)が低かった。

## 【0065】

これは、塩を形成していない有機スルホン酸で処理した比較例2や比較例4では、その有機スルホン酸が分解するのに対し、有機スルホン酸塩で処理した実施例4や実施例10では、その有機スルホン酸塩が有機スルホン酸に比べて分解が少なく、耐熱性が優れないとによるものと考えられる。

## 【0066】

## 試験例8

実施例4のポリエチレンジオキシチオフェン（調製例4で調製したフェノールスルホン酸カルシウム水溶液で処理したポリエチレンジオキシチオフェン）と比較例1のポリエチレンジオキシチオフェン（有機スルホン酸塩溶液による処理をしていないポリエチレンジオキシチオフェン）とをそれぞれスパチュラで一部セラミックプレートから剥がし取り、それらのそれぞれ約20mgをそれぞれ別々の20ml密栓付バイアル瓶に入れた。その中に70%硝酸をそれぞれ1mlずつ入れた後、密栓し、50℃で48時間静置することにより、ポリエチレンジオキシチオフェンを完全に分解させた。そこに純水19mlをそれぞれ添加し、0.2μmのフィルターに通した後、ICP発光分析装置〔セイコー電子工業社製SPS1200A（商品名）〕によりカルシウム量の測定を行った。その結果を表8に示す。

## 【0067】

【表8】

カルシウム量	
実施例4	38 ppm
比較例1	0.1 ppm

## 【0068】

表8に示す結果から明らかのように、実施例4のポリエチレンジオキシチオフェンには、カルシウムが保持されていることがわかる。

## 【0069】

また、上記実施例4のポリエチレンジオキシチオフェンについて、EDX [HORIBA社製エネルギー分散型蛍光X線分析装置EMAX-1770(商品名)]を用いて分析したところ、ポリエチレンジオキシチオフェン中にカルシウムが均一に分散していた。この結果と試験例7の結果から、実施例4のポリエチレンジオキシチオフェンは、そのマトリックス中またはマトリックス上に、処理に用いた有機スルホン酸塩が均一に分散していることがわかる。

## 【0070】

一般に、洗浄を行わなかったり、あるいは洗浄を行っても鉄分が残っている場合には、洗浄を行って鉄分を完全に取り除いた場合に比べて、導電性高分子の耐熱性、耐湿性が悪くなることがわかっている。これは、2価の鉄が3価の鉄に変わることによる、還元による脱ドープ、あるいは高分子の分解によるものであると考えられる。上記実施例に示すように、有機スルホン酸塩水溶液で処理することによって、有機スルホン酸塩で処理しないものに比べて、耐熱性、耐湿性がよくなったのは、有機スルホン酸塩が、鉄の価数変化を抑えることにより、導電性高分子からの還元による脱ドープや分解を抑制したためであると考えられる。

## 【0071】

## 実施例14～15

この実施例14～15では電解酸化重合により得られた導電性高分子に有機スルホン酸塩溶液で処理した場合について示す。

## 【0072】

まず、電解酸化重合の陽極として用いる導電性高分子でコートしたセラミックプレートの調製を行った。すなわち、酸化剤としてパラトルエンスルホン酸第二鉄溶液を用い、実施例1と同様の操作を行うことにより、ポリエチレンジオキシチオフェンを形成したセラミックプレートを得た。得られたセラミックプレートを陽極とし、ステンレス鋼(SUS304)を陰極として、次の手順で電解酸化重合を行った。

## 【0073】

ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムをあらかじめ0.04mol/l濃度になるよう純水に溶解した溶液に、ピロールを0.04mol/l濃度になるように添加した。そして、上記に示した陽極と陰極を用い、1mA/cmの定電流を70分間かけることにより、上記ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムをドーパントとして取り込んだポリピロールを合成した。これを2%ブチルナフタレンスルホン酸エタノール溶液により充分に洗浄した後、エタノールで過剰のブチルナフタレンスルホン酸を取り除いた後、得られたポリピロールをそのセラミックプレートと共に、前記の調製例4および調製例8で調製し

た有機スルホン酸塩溶液を濃度調整して2%有機スルホン酸塩溶液にしたものとのそれに、それぞれ別々に10分間浸漬した。その後、上記プレートを引き上げ、50℃で1時間乾燥し、さらに150℃で1時間乾燥して、実施例14のポリエチレンジオキシチオフェンおよび実施例15のポリエチレンジオキシチオフェンとした。

#### 【0074】

##### 比較例8

実施例14と同様に電解酸化重合して得られたポリエチレンジオキシチオフェンに実施例14のような有機スルホン酸塩による処理を行うことなく、それをそのまま用いて比較例8のポリエチレンジオキシチオフェンとした。

#### 【0075】

##### 試験例9

上記実施例14および比較例8のポリエチレンジオキシチオフェンに1.5トンの荷重をかけたまま5時間静置して、膜厚を均一にした後、室温(約25℃)下でJIS K 7194に準じて、4探針方式の電導度測定器〔三菱化学製MCP-T600(商品名)〕により表面抵抗を測定した。その結果を処理液中の成分名と共に表9に示す。

#### 【0076】

【表9】

	処理液中の成分名	表面抵抗(Ω)
実施例14	フェノールスルホン酸カルシウム	6.8
実施例15	フェノールスルホン酸	6.6
比較例8	処理無し	8.9

#### 【0077】

表9に示すように、有機スルホン酸塩溶液で処理した実施例14～15のポリエチレンジオキシチオフェンは、そのような有機スルホン酸塩溶液による処理を行わなかった比較例8のポリエチレンジオキシチオフェンに比べて、表面抵抗が小さく、電導度が高いことを示していた。

#### 【0078】

##### 試験例10

上記実施例14～15および比較例8のポリエチレンジオキシチオフェンについて、貯蔵時間を48時間に変更し、電導度の測定の代わりに表面抵抗を測定した以外は、試験例2と同様の操作を行って、高温貯蔵による表面抵抗の増加率を調べた。その結果を表10に示す。なお、表面抵抗の増加率は次の式に基づいて算出した。

#### 【0079】

$$\text{表面抵抗の増加率} (\%) = \frac{\text{貯蔵後の表面抵抗値}}{\text{初期表面抵抗値}} \times 100$$

#### 【0080】

上記式中の初期表面抵抗値とは、貯蔵前に測定した表面抵抗値(すなわち、試験例9で測定した表面抵抗値)である。

## 【0081】

【表10】

表面抵抗の増加率(%) (130°Cで48時間貯蔵後)	
実施例14	480
実施例15	420
比較例8	1200

## 【0082】

表10に示すように、有機スルホン酸塩溶液で処理した実施例14～15のポリエチレンジオキシチオフェンは、上記のような有機スルホン酸塩溶液による処理を行っていない比較例8のポリエチレンジオキシチオフェンに比べて、高温貯蔵による表面抵抗の増加が少なく、耐熱性が優れていた。

## 【0083】

実施例16～18

実施例4のポリエチレンジオキシチオフェン、実施例6のポリエチレンジオキシチオフェンおよび実施例7のポリエチレンジオキシチオフェンを用いて、以下に示すように、固体電解コンデンサを作製した。

## 【0084】

まず、タンタル焼結体を、リン酸水溶液に浸漬した後、電圧をかけることによって電解酸化を行った。その結果、タンタル焼結体の表面に誘導体酸化被膜が形成された。次に、化学酸化重合を行うため、酸化剤およびドーパントとしてパラトルエンスルホン酸鉄（III）を含む溶液を調製した。上記のようにして表面に誘導体酸化皮膜を形成したタンタル焼結体を、上記パラトルエンスルホン酸鉄（III）を含む溶液に20分間浸漬し、その後、取り出して40°Cで30分間乾燥した後、エチレンジオキシチオフェンのモノマーに15分間浸漬し、その後、取り出して約25°Cで湿度約40%の雰囲気中で化学酸化重合を行った。そして、それを2%パラトルエンスルホン酸水溶液に60分間浸漬し、次いで純水に30分間浸漬することにより洗浄を行い、80°Cで30分間乾燥を行った。さらに、パラトルエンスルホン酸鉄（III）を含む溶液に20分間浸漬するところから洗浄、乾燥を行う操作を10回繰り返すことにより、ポリエチレンジオキシチオフェンを合成した。その後、リン酸水溶液に浸漬した後、電圧をかけることで再化成を行ったあと、調製例4、調製例6および調製例7で調製した有機スルホン酸塩溶液を濃度調整してそれぞれ濃度を2%にした有機スルホン酸塩水溶液に、各サンプルをそれぞれ20分間浸漬した後、100°Cで30分間乾燥を行った。その後、カーボンペーストおよび銀ペーストを付けた後、陽極層と陰極層からそれぞれ陽極リードと陰極リードを取り出し、その周囲をエポキシ樹脂により外殻を形成し、最後にエージング処理を行うことによって、固体電解コンデンサを作製した。

## 【0085】

比較例9

ポリエチレンジオキシチオフェンに対して有機スルホン酸塩溶液による処理を行わなかった以外は、実施例16と同様に固体電解コンデンサを作製した。

## 【0086】

## 比較例10

ポリエチレンジオキシチオフェンに対して、実施例16における有機スルホン酸塩溶液による処理に代えて、2%フェノールスルホン水溶液で処理した以外は、実施例16と同様に固体電解コンデンサを作製した。

## 【0087】

## 試験例11

上記実施例16～18および比較例9～10の固体電解コンデンサを85℃、湿度85%の条件下で1,000時間し貯蔵して静電容量を測定した。この静電容量は、貯蔵前にも測定しており、それを初期特性値し、その初期特性値に対する高湿下での貯蔵後の静電容量に対する比率で表11に示した。また、上記実施例16～18および比較例9～10の固体電解コンデンサについて等価直列抵抗(ESR)を測定した。その結果を処理液中の成分名と共に表11に示す。

## 【0088】

## 【表11】

	処理液中の成分名	静電容量 (%)	等価直列抵抗 (%)
実施例16	フェノールスルホン酸カルシウム	95	118
実施例17	スルホサリチル酸カルシウム	93	116
実施例18	フェノールスルホン酸アルミニウム	94	114
比較例9	処理なし	85	160
比較例10	フェノールスルホン酸	75	139

## 【0089】

表11に示すように、有機スルホン酸塩溶液で処理したポリエチレンジオキシチオフェンを用いた実施例16～18の固体電解コンデンサは、上記のような有機スルホン酸塩溶液による処理をしていないポリエチレンジオキシチオフェンを用いた比較例9の固体電解コンデンサや有機スルホン酸溶液で処理したポリエチレンジオキシチオフェンを用いた比較例10の固体電解コンデンサに比べて、高温高湿下での貯蔵による静電容量の低下が少なく、かつ等価直列抵抗値の変化も少なく、耐熱性、耐湿性が優れていた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 導電性が優れ、しかも耐熱性、耐湿性が優れた導電性高分子を提供し、また、それを固体電解質として用いて高温高湿下での特性低下が少なく信頼性の高い固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス上有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を被覆するか、または上記酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス中に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を含有させた導電性高分子を構成し、また、その導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサを構成する。上記導電性高分子合成用のモノマーとしては、チオフェン、ピロールまたはそれらの誘導体が好ましい。

【選択図】 なし

特願 2003-291220

出願人履歴情報

識別番号 [000215800]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号  
氏名 テイカ株式会社